

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

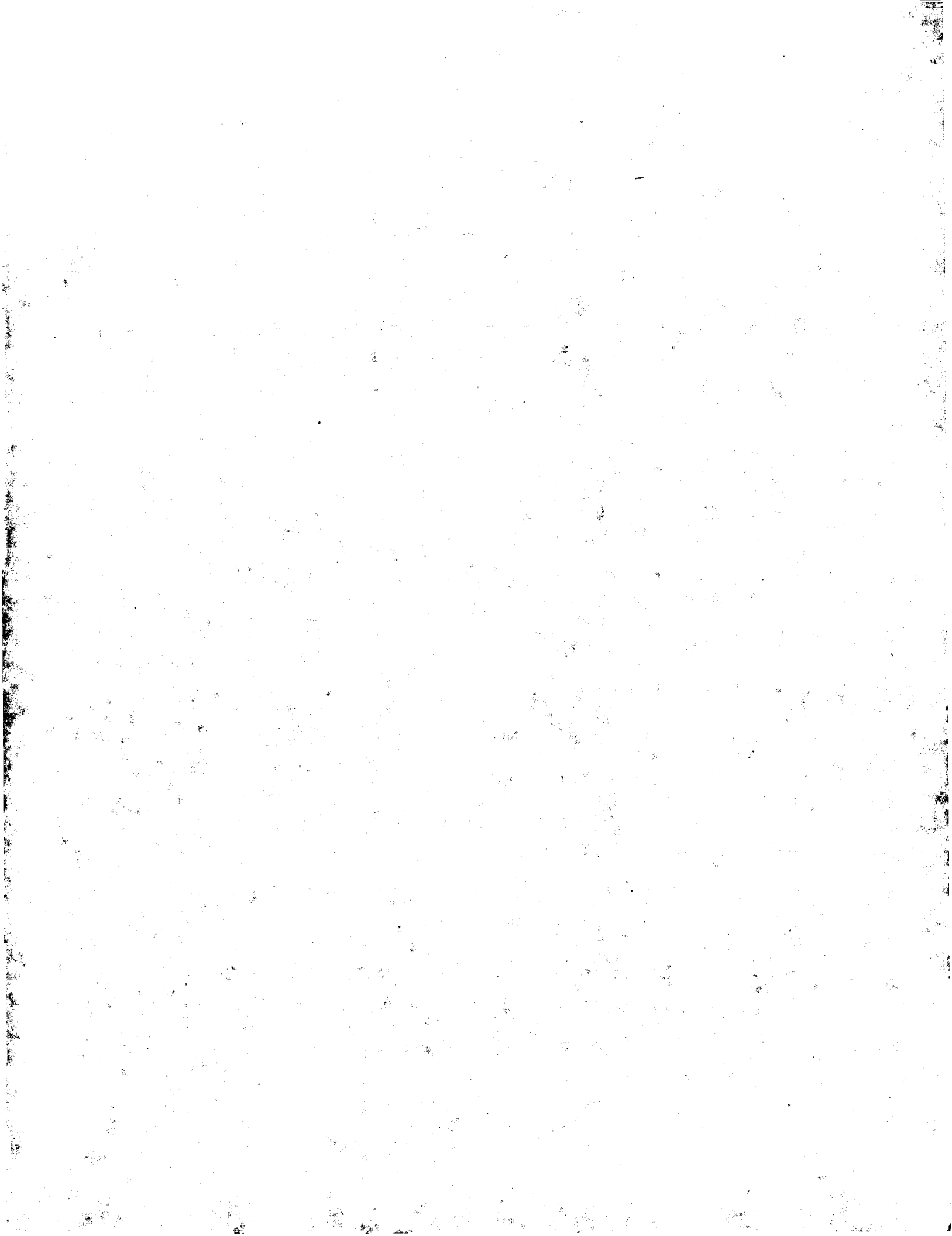
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075471

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 2000-252660

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.2000

(72)Inventor : NAKAMURA YOSHISADA

## (54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOCELL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoelectric conversion element with a photoelectric conversion efficiency heightened by preventing an inverse current not related to light irradiation, especially, a photoelectric conversion element with flexible substrate, and to provide a photocell using above photoelectric conversion element.

SOLUTION: A photocell, using the photoelectric conversion element comprising a conductive layer, a sensitized layer including semiconductor intensified by pigment, an electric charge transfer layer, an opposite pole, and a layer interposed between the sensitized layer and the conductive layer composed of a semiconductor of which, the electric potential of the lower end of conduction band is lower than that of the semiconductor constituting the sensitized layer; and the photoelectric element with a polymer film substrate; is provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(11) 特許出國公開委員

特開2002-75471

〈43〉公開日 平成14年3月15日(2002.3.15)

試料記号	FI	テフ-ト' (参考)
(S)InCl <sub>3</sub> H01M 14/00	H01M 14/00	P 5F051
H01L 31/04	H01L 31/04	Z 5H032

(21) 出願番号	特願2000-252680(P2000-252680)	(71) 出願人	00005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県足柄下郡210番地 中村 尊貞 神奈川県足柄下郡210番地 富士写真フイルム株式会社内
(22) 出願日	平成12年8月23日(2000.8.23)	(74) 代理人	100105647 伊藤士 小栗 昌平 (外4名) Fターム(参考) 5F051 A114 S1032 A109 A516 C114 C117 E01 E02 E04 E07 E16 E18 H008

(54) 【発明の名称】 光電変換素子および光電池

57)【要約】

【課題】 光の照射とは関係ない逆電流を防止することにより、光電変換効率を高めた光電変換素子、特にフレキシブルな基板を用いた光電変換素子、およびこのような光電変換素子を用いた光電池を提供すること。

【解決手段】導電層、色素により増感した半導体を含むおよび対を有し、感光層と導電層とを構成する半導体より、その伝導帯下位の間に増感する半導体からなる層を有する光電変換素子を用いた光電池が提供される。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電層、色素により増感した半導体を含む増感光層、電荷輸送層、および極を有する光電変換素子において、

光電阻と導電阻との間に、該感電阻を構成する半導体より、その伝導帯下端電位がより卑なる半導体からなる層を有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 感光層を構成する半導体が酸化チタンであり、かつ伝導帯下層電位がより単なる半導体が酸化ジコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブまたは酸化亜鉛であることを特徴とする請求項1に記載の光変換素子。

【請求項3】 感光層を構成する半導体が、酸化亜鉛、酸化銅および酸化タングステンから選択される少なくとも1種であり、かつ伝導帯下端電位がより卑なる半導体（図であり、酸化ジルコニウム、タンタル酸ストロンチウム、酸化ニオブ、酸化亜鉛または酸化チタンであることを特許文書の請求項1に記載の光電変換素子）。

【請求項4】 電荷輸送層が溶融塩電解質またはホール送材料を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項5】導電層または対極板基板を有し、該基板に高分子フィルム、金属箔、表面に金属層を設けた高分子フィルム、または表面に金属層を設けたガラス板であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載された光変換素子を用いることを特徴とする光電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【本発明は色素で増感された半導体粒子を用いた光電変換素子およびこれを用いた光電池に関する。】

[0002]

従来の技術】太陽発電は、単結晶シリコン太陽電池、結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物太陽電池が実用化もしくは主な研究開発の対象となっている。しかし、普及させる上で製造コスト、原料確保、エネルギーバリエーションが低い等の問題点

克服する必要がある。一方、大面積化や低価格化を指した有機材料を用いた太陽電池もこれまでも多く提案されているが、変換効率が低く、耐久性も悪いという問題があった。こうした状況の中で、Nature（第353

号、第737～740頁、1991年）および米国特許4927721号に、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光変換素子および太陽電池、ならびにこれを作成するたの材料および製造技術が開示された。提案された電池、ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。こ

この方式の第一の利点は二酸化チタン等の安価な吸光性半導体を高純度に精製することなく用いることができたこと、第二に、安価な水溶性色素を提供できる点である。第三に、電圧が低い場合の色素吸収がブロードであるため、可視光線領域のほぼ全波長領域の光を吸収に変換できること、可視光線のしかし、取り出し電圧が十分に得られないという問題と対峙した。これは、電極から電荷輸送材料へ、光の照射部位とは関係なく逆電流が流れることによって起因しており、この逆電流を十分に防止する手段はなかった。

{0003}

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光の照射の有無に問わず溢れる逆電流を防止することによる、光電変換効率を高めた光電変換素子を提供することにある。本発明の他の目的は、このような光電変換素子をフレキシブルな基板を用いて提供することにある。本発明のさらなる目的は、光電変換効率が高められたフレキシブルな光電池を提供することにある。

**[0004]**

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構成の光電変換素子および光電池が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 導電層、色素により増強した半導体を含む感光層、電荷輸送層、および対極を有する光電変換素子において、感光層と導電層との間に、感光層を構成する半導体より、その伝導帯下端電位がより卑なる半導体からなる層を有することを特徴とする光電変換素子。

2. 感光層を構成する半導体が酸化チタンであり、かつ電場下で電位がより卑なる半導体が酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブまたは酸化バナジウムであることを特徴とする上記1に記載の光電変換素子。

3. 感光層を構成する半導体が、酸化亜鉛、酸化銅および酸化タンゲステンから選択される少なくとも1種であり、かつ伝導帯下端電位がより単なる半導体が、酸化ジセルコニウム、タンタル酸ストロンチウム、酸化ニオブ、酸化亜鉛または酸化チタンであることを特徴とする上記1に記載の光電変換素子。

4. 電荷輸送層が有機塩電解質またはホール輸送材料を含有することを特徴とする上記1~3のいずれかに記載の光電変換素子。

5. 導電層または対極が基板を有し、該基板が高分子フィルム、金属箔、金属板、表面に金属層を設けた高分子フィルム、または表面に金属層を設けたガラス板であることを特徴とする上記1~4のいずれかに記載の光電変換素子。

2. 上野

用いることを特徴とする光電池。  
【0005】

【発明の実施の形態】(1) 光電変換素子

本発明の光電変換素子は、好ましくは図 1 に示される概

(3)

略断面図のように、導電層10、下壁層60、感光層20、電荷輸送層30、対極導電層40の順に積層し、感光層20を色系221によって埋めざれた半導体微粒子21と当該半導体微粒子222との間の空間に透過した電荷輸送材料23とから構成する（すなわち、色素によって埋めざれた半導体微粒子層の空間に電荷輸送材料を浸透させて構成する）成分。電荷輸送材料23は、電荷輸送層30に用いる材料と同じ組成からなる。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10および/または対極導電層40の地下として、基板50を設けてもよい。以下本発明では、導電層10および任意で設けられる基板50からなる層を「導電性支持層」、対極導電層40および任意で設けられる層を「対極導電層」と呼ぶ。なお、図1中の導電層10、対極導電層40、基板50は、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40a、透明基板50aであってもよい。この光電変換素子を外部負荷に接続して電気的仕事をさせる目的（発電）で作られたものは太陽電池であり、光学的情報のセンシングを目的に作られたものが光センサーである。光電池のうち、電荷輸送材料23が主としてイオン輸送材料からなる場合を特に電気化学ナトリウム電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合は太陽電池と呼ぶ。

【0006】図1に示す本発明の光電変換素子においては、半導体粒子がn型である場合、色素22により増感された半導体粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を通じて、励起され、励起された色素22等中の高エネルギーの電子が半導体被覆粒子21の伝導帯に渡れ、さらに拡散のごとく導電層10に到達する。このとき色素22等の分子は感光性有機酸化体となっている。光電池においては、感光層10中の電荷輸送層20を経て色素22等の酸化体に戻り、色素22が再び主とする。感光層20は負極（光アノード）として働き、対陽極40は正極として働く。それぞれの層の境界（例えば導電層10と感光輸送層20の境界、感光層20と電荷輸送層20との境界、電荷輸送層20と対極導電層40との境界等）でなく、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。以下各層について詳細に説明する。

【0007】(A)半導り層  
発光素子は、下導り層に、すなわち、感光層（半導体微粒子層）と電極（導電層）との間に位置する層に、色素増感剤を含有し、感光層の伝導帯下端位より異なる伝導帯上端位材料を含む半導体を用いることにより、電極から電荷輸送材料への電子移動がより電位を掛けないと起こらなくなるため、光照射時の逆電流が少なく、負側の周方向の電子移動が多くなり、高い光電変換率を得られるようにしてある。本発明に言う半導体の伝導帯上端位におけるものとは、実際に光電変換素子に用いる半導体微粒子におけるものと異なる場合がある。この電位は大きな結晶における値となる場合がある。感光層に用いる半導体微粒子と下導り層に用いる半導体とは、同じ組成であっても原子量が異なる場合がある。作り方によっても原子量が、一

一般的には下壁層の半導体の方が、感光層の半導体領域に  
よりよい伝導帯下端電位が低い傾向にある。特に、下壁層  
をスプレーパーバイロシス法や、焼結により形成し、結  
晶性をスプレーパーバイロシス法である。スプレーパーバ  
イロシスを上げると、その傾向が顕著である。SPD薄膜形成装置  
のようには例えば、(株)ニカゲキ製のSPD薄膜形成装置  
に半導体として、好ましくは、酸化ジルコニ  
ウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタンの場合、下壁層  
に使用する半導体としては、好ましくは、酸化ジルコニ  
ウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタンもしくは酸  
化亜鉛であり、より好ましくは、酸化チタンを構成す  
る半導体は酸化亜鉛、酸化銅および/または酸化タング  
ム、酸化ニオブである。感光層半導体領域に半導体を構成す  
る半導体は酸化亜鉛、酸化銅および/または酸化タング  
ム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化  
ニオブ、酸化亜鉛もしくは酸化チタンであり、より好ま  
しくは、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブ、酸化亜  
鉛である。

【0008】下壁り層は、例えばElectrochIm. Acta 4, 0, 643-652(1995)に記載されているスプレーバイロシス法その他、スパッタ法等により塗設することができる。下壁り層の好ましい膜厚は5~1000nm以下であり、10~500nmがさらに好ましい。

【0009】この下置り層の半導体の効果は、電荷輸送材料の種類によってその効果の大きさが異なる。すなわち、電荷輸送材料が従来の型式電解質（いわゆる電解液）の場合に比べ、溶液型電解質の方が効果が大きい。半導体の場合その効果が顕著である。これは、前述した電荷輸送材料への逆電荷移動が多いほど効果が大いといえたと考えられる。また、この効果は、支持体がフッゲンビリタリーを持つものである場合、効果が顕著であり、例えば、厚みが、導電層および/または対極に使用する支持体が、200 $\mu\text{m}$ 以上の厚みの導電性高分子フィルム（4 $\mu\text{m}$ 、60 $\mu\text{m}$ 以上）の厚みの金属の場合、効果が顕著である。これは、支持体の変形に基づき、感光半導体材料層でミクロン破壊が起こった場合、そのことにより、電極層と電荷輸送材料とが接する機会が増えることに対応していろいろのものと認められる。さらに、本発明の下置り層の効果は、電極の導電性物質が、酸化物半導体（ドーパントも含む）より、金属である場合の方が効果が顕著であった。

【0010】(B)導電性支持体  
導電性支持体は、(1)導電膜の上面、または(2)導電膜と下層の基板との2層からなる。(1)の場合には、導電膜として強磁性や導電性が十分に保たれるような材料が使用される。例えば、金属材料(白金、金、銀、銅、亜鉛、チタン、アルミニウム等またはこれらを含む合金)を用いることができる。(2)の場合、感光樹脂に導電回路を含む樹脂組成物を有する基板を使用することができ、好ましくは、導電回路としては金属(例えば白金、銀、亜鉛、銅、アルミニウム等)を用いることができる。

鉛、チタン、アルミニウム、インジウム等またはこれらを含む合金)、炭素、または導電性金属化合物（インジウム、スズ、炭化スズ）にフッ素またはアンチモンをドーピングしたもの等）が挙げられる。導電層の厚さは、0.02〜10μm程度が好ましい。

【0011】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲は $50\Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは $20\Omega/\square$ 以下である。

【0012】導電性支持体側から光を照射する場合に、**は、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。**、**可視〜近赤外線領域（400〜1200nm）の光の一部または全域において透過率が10%以上であることが好ましい、50%以上であるのが好ましく、80%以上であるのが好ましい。**特に、感光層が感度を有する波長域の透過率が高いことが好ましい。

【0013】透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物や透明導電層を塗布または蒸着等により形成したものとなる。透明導電層としては蒸着等により形成したものが好ましい。透明導電層として好ましいのは、フッ素系もしくはアンチモンをドーピングした二酸化スズあるいはインジウムスズ酸化物 (ITO) である。透明基板には低コストと強度の点で有利なソーダガラス、アルカリ溶出の影響のない無アルカリガラスなどのガラス基板のほか、透明ポリマーフィルムを用いることが好ましい。透明ポリマーフィルムは、トリアセセルロース (TAC)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ジソグタクチックポリスチレン (SPS)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリカーボネート (PC)、ポリアラート (PA)、ポリスルフォン (PSF)、ポリエチレンスルホン (PEH)、ポリイミド (PI)、ポリエーテルイミド (PEI)、環状ポリオレフィン、プロムフェノキシ等からなる。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物、特にフッ素系はガラスまたはプラスチックの支持体 1μm 当たり 0.010〜0.100 g とするのが好ましい。

【0014】透明導電性支持体の底抗を下げる目的で金、銀、銅、アルミニウム、白金等の材料は白く、金、銀、銅、アルミニウム、白金、ニッケル、タタン、アルミナ、炭素、スズの合金が好ましい。金属リードは透明基板上に蒸着、スパッタリング法等で設けられ、その上に導電性の酸化皮を施したものが好ましい。金属リードによる透過率低下は、好ましくは10%以内、より好ましくは1〜5%とする。

【0015】(C) 感光層

子がキャリアとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。

【0016】(1) 半導体

半導体としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲンナイド(例えば硫化物、硒化合物、テルル化合物、またはそれらの複合物等)、またはペロブスカイト構造を有する化合物(例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カルシウム等)等を使用することができ、

【0017】好ましく金属のカルコゲナイドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タンガステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、アンチタンタルの硫化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化合物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のイン化、ガリウムヒ素または鉛-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。さらには、 $\text{MxOySz}$ または $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$  ( $\text{M}, \text{M}_1$ および $\text{M}_2$ はそれぞれ金属元素、Oは酸素、x、y、zは価数に中性になる組み合わせの数の適切な値)も好ましく用いることができる。

【0018】感光剤に用いる半導体の好ましい具体例としては、 $\text{Si}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{W}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GaS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$ 等であり、より好ましくは $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{W}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GaS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CuInS}_2$ または $\text{CuInSe}_2$ であり、特に好ましくは $\text{TiO}_2$ または $\text{Nb}_2\text{O}_5$ であり、最も好ましくは $\text{TiO}_2$ である。特に好ましくは100%アナーゼ型結晶を70%以上含む $\text{TiO}_2$ が好ましい。また、これらの半導体中の電子電導性を上げる目的で金属をドーピングすることも有効である。ドーピングする金属としては2価、3価の金属が好ましい。半導体から電荷輸送速度へ逆電流が流れるのを防止する目的で、半導体本体に1価の金属をドーピングすることも有効である。

【0019】感光剤に用いる半導体は、製造コスト、原料確保、エネルギーバリエイバックタイム等の観点からは、結晶が好ましく、半導体微粒子からなる多孔質膜が特に好ましい。また、一部アモルファス部分を含んでいてよい。

(002) 半導体微粒子の粒径は一般に $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ のオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径が求めた一次粒子の平均粒径は $5 \sim 200 \text{ nm}$ であるのが好ましく、 $8 \sim 100 \text{ nm}$ がより好ましい。また分散液中の半導体微粒子(二次分布)の平均粒径は $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ が好まれる。粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは $25 \text{ nm}$ 以下

(5)

であるのが好ましく、より好ましくは10nm以下である。入射光を散乱させて光増倍率を上させる目的で、粒径の大きな、例えば100nm以上、300nm程度の半導体粒子を混合することもある。

【0021】半導体微粒子の種類も異なる2個以上の混合体であってもよい。2個以上の半導体微粒子を混合して使用する場合、1個はTiO<sub>2</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>もしくはSnTiO<sub>3</sub>であることが好ましい。またもう1個としてはSnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>であることが好ましい。さらに好ましい組み合わせとしては、ZnOとSnO<sub>2</sub>、ZnOとWO<sub>3</sub>またはZnO、SnO<sub>2</sub>とWO<sub>3</sub>などの組み合わせを挙げることができる。2個以上の半導体微粒子を混合して用いる場合、それぞれの粒径が異なることも良い。特に上記1個目で挙げた半導体微粒子の粒径が大きく、2個目以降で挙げた半導体微粒子が小さい組み合わせが好ましい。好ましくは大きい粒径の粒子が100nm以上、小さい粒径の粒子が15nm以下の組み合わせである。

【0022】半導体微粒子の作製法としては、作花清夫の「ソルゲル法の科学」アグネス風社(1998年)、技術情報院の「ソルゲル法による薄膜コーティング技術」(1995年)等に記載のソルゲル法、杉本忠夫の「新合成法ソルゲル法による単分散粒子の合成とサイズ制御」(1994年)、または、第5巻、第9号、1012~1018頁(1996年)に記載のソルゲル法が好ましい。またDe gussa社が開発した塩化物を酸水溶液中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0023】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ソルゲル法、塩化物を酸水溶液中で高温加水分解法は、いずれも好ましく、さらに河野孝の「酸化チタン物性と応用技術」技術出版(1997年)に記載の新設法および増設法を用いることもできる。さらにソルゲル法として、Barberらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミックス・ソサエティ、第80巻、第12号、3157~3171頁(1997年)に記載の方法や、Burnsideらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419~2425頁に記載の方法も好ましい。

【0024】(2)半導体微粒子層  
半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のソルゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の製造化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の透過性等を考慮した場合、湿式の製造方法が比較的利益である。湿式の製造方法としては、塗布法、印刷法、電解析出法および電着法が代表的である。また、金属を酸化する方法、金属溶液から電位交換等で遊相にて析出させる方法(LPD法)、スパッタ等で蒸着する方法、CVD法、あるいは加温した基板上に熱分解する金属酸化物プレカカーを吹き付けて金属酸化物を形成するSPD法を利用することもできる。

【0025】半導体微粒子の分散液を作製する方法とし

ては、前述のソルゲル法の他に、乳液ですり潰す方法、ミルを使つて粉砕しながら分散する方法、あるいは半導体を合成する際に溶液中で微粒子として析出させるのまま使用する方法等が挙げられる。

【0026】分散媒としては、水または各種の有機溶媒(例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、シトネロール、ターピネオール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等)が挙げられる。分散の際、必要に応じて例えばポリエチレンリコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのようなポリマー、界面活性剤、酸、またはキレート剤等を分散助剤として用いてもよい。ポリエチレンリコールの分子量を高めることで、分散液の粘度が増加可能となり、さらに凝がれにくい半導体層を形成したり、半導体層の空隙率をコントロールできるので、ポリエチレンリコールを添加することは好ましい。

【0027】塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーション系メータリングを同一部分にできるものとして、特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761919号、同2761919号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カープレッ法等が好ましい。また汎用機としてスピンコート法、液粘度やウェット厚に応じて、好ましい製膜方法を選択する。

【0028】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子(あるいは異なるバインダー、添加剤)を含む多層塗布を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。

【0029】一般に半導体微粒子層の厚さ(光吸収の厚さと同じ)が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1~100μmである。光電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは1~30μmが好ましく、2~25μmがより好ましい。半導体微粒子の支持体1m<sup>2</sup>当たり塗布量は0.5~100gが好ましく、3~50gがより好ましい。

【0030】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させることも、塗布強度の向上や支持体との密着性を向上させるため、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱温度の範囲は40℃~700℃であり、より好ましくは100℃~600℃である。また加熱時間は10分~10時間程度である。ポリマ

(6)

フィルムのように膜点や酸化点の低い支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くため、好ましくは50℃~350℃であるのが好ましい。低温化は、5nm以下の小さい半導体微粒子や酸、金属酸化物プレカカーの存在下での加熱処理等により可能となり、また、紫外線、赤外線、マイクロ波等の照射や電圧、超音波を印加することにより行うこともできる。同時に不要な有機物を除去する目的で、上記の照射や印加のほか加熱、減圧、酸蒸ブラスト処理、純水洗浄、溶剤洗浄、ガス洗浄等を適宜組み合わせ併用することが好ましい。

【0031】加熱処理後、半導体微粒子の表面積を増大させたり、半導体微粒子近傍の粘度を高め、色素から半導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理や三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。また、半導体微粒子から電荷輸送層へ逆電流が流れるのを防止する目的で、粒子表面に色素以外の電子電荷性の低い有機物を吸着させることも有効である。吸着させる有機物としては疏水性基を持つ物が好ましい。

【0032】半導体微粒子層は、多くの色素を吸着することができ、さらに大きな表面積を有することが好ましい。半導体微粒子の層を支持体上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

【0033】(3)色素  
感光層に用いる増感色素は、可視域や近赤外線に吸収を有し、半導体を増感しうる化合物なら任意に用いることができるが、有機金属錯体色素、メチン色素、ポルフィリン系色素またはフタロシアニン系色素が好ましい。また、光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を併用または混合することができ、この場合、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、併用または混合する色素とその割合を選ぶことができる。

【0034】こうした色素は半導体微粒子の表面にadsorbing group)て吸着能力の有る適当な結合基(Interlocking group)を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OH基、SO<sub>3</sub>H基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基または-O<sup>-</sup>P(O)(OH)<sub>2</sub>基のような酸性基、あるいはオキシム、ジオキシム、ヒドロキシノリン、サリチレートまたはα-ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基または-O<sup>-</sup>P(O)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン酸がスクアリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。【0035】以下、感光層に用いる好ましい増感色素を具体的に説明する。

(a)有機金属錯体色素  
色素が金属錯体色素である場合、金属フタロシアニン色素、金属ポルフィリン色素またはルテニウム錯体色素が好ましく、ルテニウム錯体色素が特に好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084065号、同5350644号、同4683057号、同5525440号、特開平7-249790号、特開平10-504512号、同5525440号、特開平7-249790号、特開2000-26487号に記載の錯体色素が挙げられる。

【0036】さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式(1)：  
(A1)Ru(b-a)(b-b)(b-c) ... 一般式(1)  
により表されるのが好ましい。一般式(1)中、A1は、1座または2座の配位子を有し、Cl、SCN、H<sub>2</sub>O、R、I、CN、NO<sub>2</sub>、SeCN、β-ジケトン類、シュウ酸およびジチオカルバミン酸の誘導体からなる群から選ばれた配位子が好ましい。pは0~3の整数である。b-a、b-bおよびb-cはそれぞれ独立に下記式B-1~B-10：  
【0037】  
【化1】

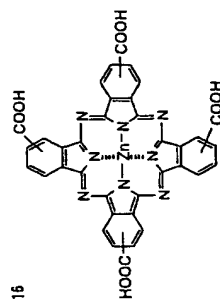
(8)

J3		J4			
No.	A	B-a	B-b	B-c	B-d
R-1	SCN	2	B-1	-	-
R-2	CN	2	B-1	-	-
R-3	Cl	2	B-1	-	-
R-4	CN	2	B-7	-	-
R-5	SCN	2	B-7	-	-
R-6	SCN	2	B-1	-	H
R-7	SCN	1	B-1	-	-
R-8	Cl	1	B-1	-	H
R-9	I	2	B-1	-	H
R-10	SCN	3	B-8	-	-
R-11	CN	3	B-8	-	-
R-12	SCN	1	B-8	-	H
R-13	-	0	B-1	B-1	-

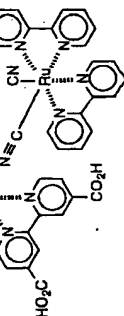
[0041]

[化3]

R-14

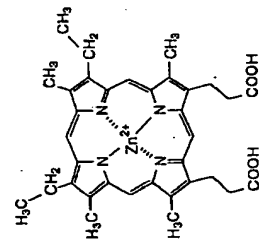


R-15



R-17

R-15



[0042]

[化4]

[0043] (b) メチン色素

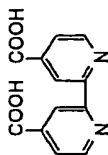
本発明に使用する色素の好ましいメチン色素は、シアニン色素、メロシアン色素、スクワリウム色素などのポリメチン色素である。本発明で好ましく用いられるポリメチン色素の例は、特開平11-35836号、特開平11-67285号、特開平11-86916号、特開平11-97725号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730号、特開平11-214731号、特開平11-238905号、特開2000-26487号、欧州特許892411号、同911841号および同991092号の各明細書に記載の色素である。好ましいメチン色素の具体例を下に示す。

30

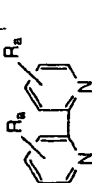
(7)

J1

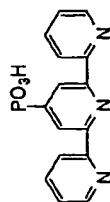
B-1



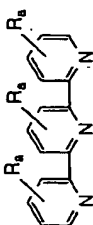
B-2



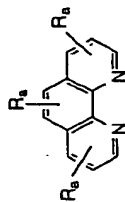
B-3



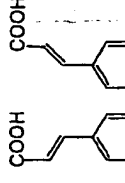
B-4



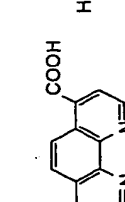
B-5



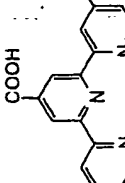
B-6



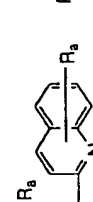
B-7



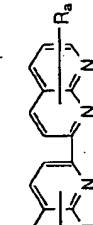
B-8



B-9



B-10



[0038] (上記式中、Baは、水素原子または置換基を表す。置換基としては、たとえば、ハロゲン原子、炭素数1~12の置換または無置換のアリール基、炭素数6~12の置換または無置換のアリール基、あるいは前述の炭素基（これらの炭素基は置換形成していてもよい））を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0039] 有機金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0040]

[化2]

アリール基およびアリール基のアリール部分は単環で

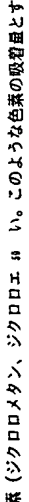
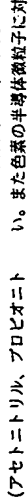
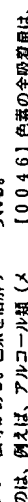
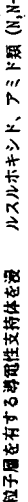
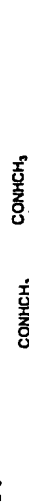
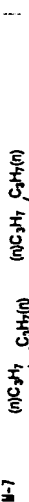
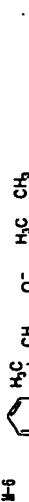
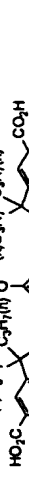
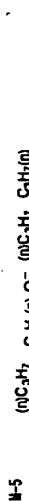
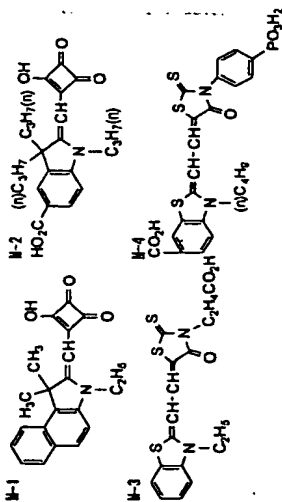


(9)

[0044]

15

\* \* [(化5)]



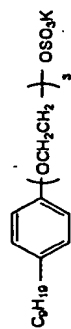
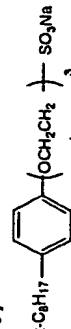
(10)

17

おける増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多すぎると半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。色素の吸着量を増大させたためには、吸着前に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けたため、常温に浸すに、半導体電極基板の温度が60〜150℃の間で素早く色素の吸着操作を行うのが好ましい。また、色素間の複合体などの相互作用を低減する目的で、無色の化合物を色素に添加し、半導体微粒子に共吸着させてもよい。この目的で有効な化合物は界面活性性性質、構造をもった化合物であり、例えば、カルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばケノデオキシコール酸）や下記例のようなスルホン酸塩が挙げられる。

[0047]

[化6]



[0048] 未吸着の色素は、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶液のような有機溶媒で洗浄を行うのが好ましい。色素を吸着した後にアミン類や4級塩を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられ、好ましい\*

[化7]

[0052]

[0054]

[0055]

[0056]

[0057]

[0058]

[0059]

[0060]

[0061]

[0062]

[0063]

[0064]

[0065]

[0066]

[0067]

[0068]

[0069]

[0070]

[0071]

[0072]

[0073]

(11)

18

\*4級塩としてはテトラブチルアンモニウムヨウ化物、テトラヘキシルアンモニウムヨウ化物等が挙げられる。これらが液体の場合にはそのまま用いてもよい、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

[0049] (D) 電荷輸送層

電荷輸送層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含む層である。本発明で用いることができる代表的な電荷輸送材料の例としては、

(i) イオン輸送材料として、酸化還元対のイオンが溶解した溶液（電解液）、酸化還元対の溶液をポリマーマトリックスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対イオンを含む電荷輸送材料、さらには固体電解質が挙げられる。また、イオンがかわる電荷輸送材料のほかに、(ii) 固体中のキャリア移動がかわる電荷輸送材料として、電子輸送材料や正孔（ホール）輸送材料を用いることもできる。これらの電荷輸送材料は、併用することができる。

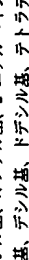
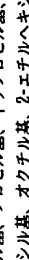
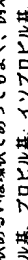
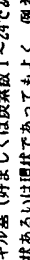
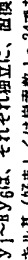
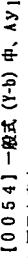
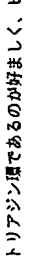
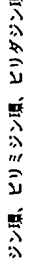
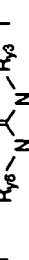
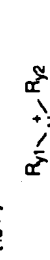
[0050] (1) 溶液電解質

溶液電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から特に好ましい。溶液電解質とは、室温において液体であるか、または低沸点の電解質であり、例えば90〜95/18455号、特開平8-259543号、電気化学、第55巻、11号、923頁（1997年）等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、トリアゾリニウム塩等の既知の電解質を挙げることができる。100℃以下、特に室温付近において液体となる溶液が好ましい。

[0051] 好ましく用いることのできる溶液塩としては、下記一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) で表されるものが挙げられる。

[0052]

[化7]



[0045] (4) 半導体微粒子への色素の吸着  
半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く分散した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。後者の場合、色素の吸着は室温で行ってもよい、特開平7-249790号に記載されているように加熱回流して行うこともよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドバー法、エクストルーージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等がある。色素を溶解する溶媒として好ましいのは、例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、t-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等）、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジン、3-メチルオキサゾリジン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸エチレン、シクロヘキサン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）やこれらの混合溶液が挙げられる。

[0046] 色素の全吸着量は、多量半導体電極基板の単位表面積（1m<sup>2</sup>）当たり0.01〜100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1当たり0.01〜1mmolの範囲であるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより半導体に

(11)

19

ルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、または置換又は無置換のアルケニル基(好ましくは炭素数2~24、直鎖状、分岐状あるいは例えはビニル基、アリル基等)を有し、より好ましくは炭素数2~18のアルケニル基又は炭素数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素数2~6のアルケニル基である。

【0056】また、一般式(V-b)中のR<sub>Y1</sub>~R<sub>Y4</sub>のうち2つ以上が互いに連結してA<sub>Y1</sub>を含む芳香族環を形成してもよく、一般式(V-c)中のR<sub>Y1</sub>~R<sub>Y6</sub>のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0057】一般式(V-a)、(V-b)及び(V-c)中のQ<sub>Y1</sub>及びR<sub>Y1</sub>~R<sub>Y6</sub>は置換基を有しているてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシプロピル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基等)、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、置換エステル基(エトキシカルボニル基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アミド基(アセチルアミド基、ベンゾイルアミド基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、

20

エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ペンシル基等)、アリール基(フェニル基、トリル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基(ビニル基、i-プロペニル基等)、シリル基、シリルオキシ基等が挙げられる。

【0058】一般式(V-a)、(V-b)又は(V-c)により表される化合物は、Q<sub>Y1</sub>又はR<sub>Y1</sub>~R<sub>Y6</sub>を介して多量体を形成してもよい。

【0059】これらの溶媒塩は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶媒塩と併用することでもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>等)、SCN<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、Ph<sub>4</sub>B<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sup>-</sup>等が好ましい例として挙げられ、SCN<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>又はBF<sub>4</sub><sup>-</sup>であるのがより好ましい。また、Li<sup>+</sup>などのヨウ素塩やCF<sub>3</sub>COOLi、CF<sub>3</sub>COONa、LiSCN、NaSCNなどのアルカリ金属塩を添加することもできる。アルカリ金属塩の添加量は、0.02~2質量%程度であるのが好ましく、0.1~1質量%がさらに好ましい。

【0060】本発明で好ましく用いられる溶媒塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。

【0061】

【化8】

【0062】

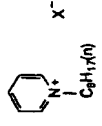
【化9】

(12)

21

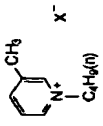
22

(Y1)



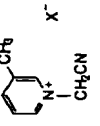
Y1-1 X=H  
Y1-2 X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
Y1-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>  
Y1-4 X=PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

(Y2)



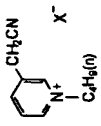
Y2-1 X=H  
Y2-2 X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
Y2-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>  
Y2-4 X=CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>  
Y2-5 X=SCN<sup>-</sup>  
Y2-6 X=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

(Y3)



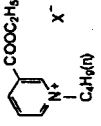
Y3-1 X=H  
Y3-2 X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
Y3-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>

(Y4)



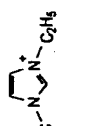
Y4-1 X=H  
Y4-2 X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
Y4-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>

(Y5)



Y5-1 X=H  
Y5-2 X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
Y5-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>

(Y6)

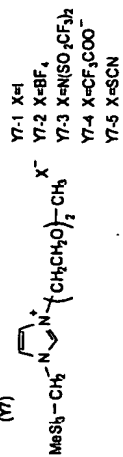


Y6-1 X=H  
Y6-2 X=BF<sub>4</sub><sup>-</sup>  
Y6-3 X=N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>  
Y6-4 X=Br<sup>-</sup>  
Y6-5 X=CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>  
Y6-6 X=SCN<sup>-</sup>  
Y6-7 X=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

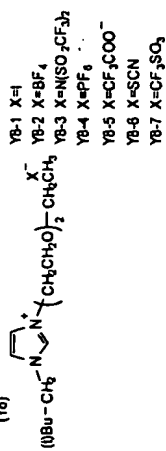
(13)

23

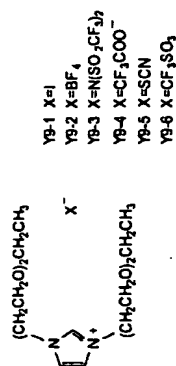
(Y7)



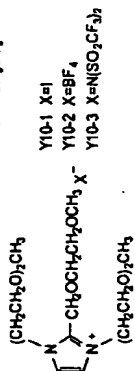
(Y8)



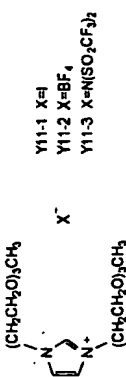
(Y9)



(Y10)



(Y11)



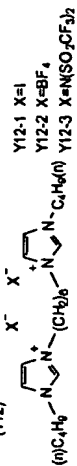
[0063]

[010]

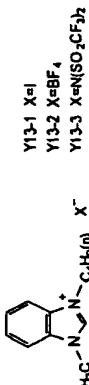
(14)

25

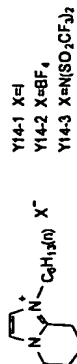
(Y12)



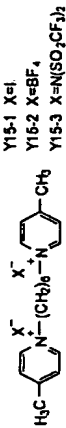
(Y13)



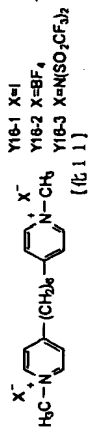
(Y14)



(Y15)



(Y16)



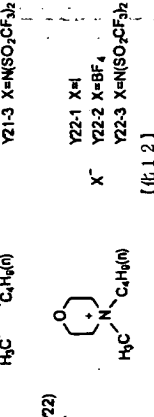
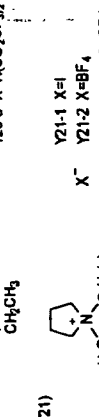
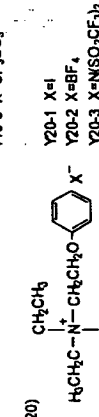
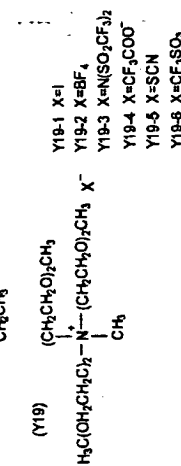
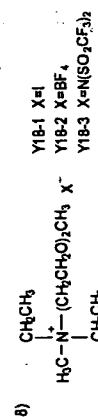
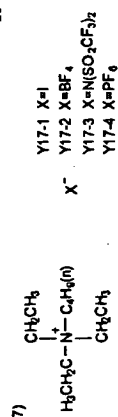
[0064]

[011]

(15)

28

27

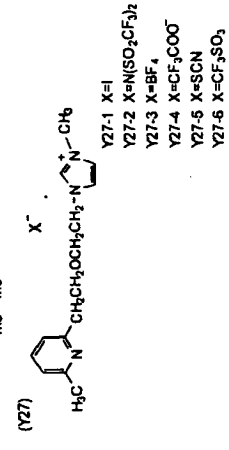
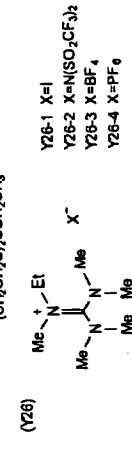
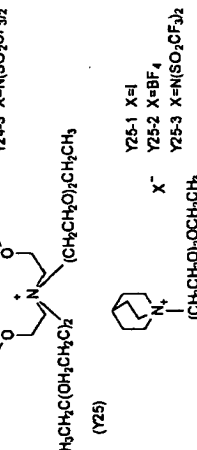
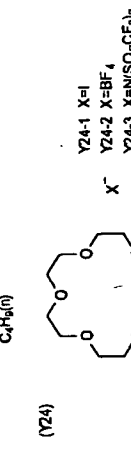
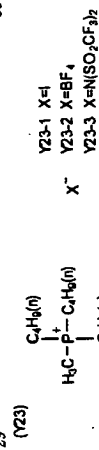


[0065]

(16)

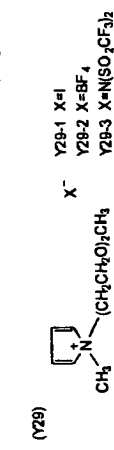
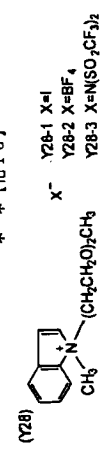
30

29



[0066]

\* \* [化13]



【0067】上記溶融塩電解質は常温で溶融状態であるものが好ましく、溶媒を用いない方が好ましい。後述する溶媒を添加しても構わないが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのが特に好ましい。また、塩のうち、50質量%以上がヨウ素塩であることが好ましい。【0068】上記電解質組成物にはヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5

~5質量%であるのがより好ましい。

【0069】(2) 電解液

電荷輸送層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質はI2とヨウ化物の組み合わせ（ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨウ化ド、ピリジニウムヨウ化ド、イミダゾリウムヨウ化ドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩な

(17)

31

ど)、 $B^2$ と臭化物の組み合わせ(臭化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、 $CaBr_2$ などの金属臭化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ビリジウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭化物など)のほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシアンイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオアルキルチオスルホンナトリウムなどのイオウ化合物、ビオログン色素、ヒドロキノン-キノンなどを用いることができる。この中でもLiIやビリジウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。

[0070] 好ましい電解質濃度は0.1~10Mであり、さらに好ましくは0.2~4Mである。また、電解液にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01~0.5Mである。

[0071] 電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン移動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-ジオキサソリジンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジオキソランエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコール、ジアルキルエーテル、プロピレングリコール、ジアルキルエーテル、ポリエチレングリコール、ジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール、ジアルキルエーテル、ポリエチレングリコール、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ペンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルホキシド、スルフォオキシドなど非プロトン性物質、水などが挙げられ、これらを混合して用いることもできる。

[0072] また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12)3157-3171(1997)に記載されているようなtert-ブチルビリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物や前述の溶融塩電解質や電解液に添加することが好ましい。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05~2Mである。

[0073] (3) グル電解質  
本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化前添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法により、前述の溶融塩電解質や電解液をゲル化

32

(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、“Polymer Electrolyte Reviews-1および2”(J.R. MacCallum and C.A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができ、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができ、オイルゲル化前添加によりゲル化させる場合は、J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sec., 46, 779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542(1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949(1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができ、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。電解液をゲル化した例は特開平11-185863号に、溶融塩電解質をゲル化した例は特開2000-58140号に記載されており、本発明にも適用できる。

[0074] また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、アミノ基、含窒素複素環(例えば、ビリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、メルボルン環、ピペリジン環、ピペラジン環など)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネート、 $\alpha, \beta$ -不飽和ニトリル基、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル基、 $\alpha, \beta$ -不飽和ニトリル基など)であり、特開2000-17076号、同2000-86724号に記載されている架橋技術も適用できる。

[0075] (4) 正孔輸送材料  
本発明では、溶融塩などのイオン伝導性電解質の替わりに、有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた固体の正孔輸送材料を使用することができ。

(a) 有機正孔輸送材料  
本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、J. Hage et al., Synthetic Metal, 89(1997)215-220, Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585およびWO97/10617, 特開59-194393号公報、特開平5-24681号公報、米国特許第4,923,774号、特開平4-308688号公報、米国特許第4,764,625号、特開平3-269084号公報、特開平4-128271号公報、特開平4-175395号公報、特開平4-26418号公報、特開平4-280851号公報、特開平4-364153号公報、特開平5-25473号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-320634号公報、特開平6-1972号公報、特開平7-138562号、特開平7-252474号、特開平11-14773号に示される芳香族アミン類や、特開平11-149821、特開平11-148067、特開平11-176489等に記載のトリフェニ

(18)

33

レン誘導体類を好ましく用いることができる。また、Adv. Mater., 1997, 9, NO. 7, p557, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34, No. 3, p303-307, JACS, Vol. 120, No. 4, 1998, p664-672等に記載されているオリゴチオフェン化合物、K. Kurakoshi et al., Chem. Lett., 1997, p471に記載のポリビニルアルコール、“Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4”(NALMA, WILEY出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(π-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(π-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができ。

[0076] 正孔(ホール)輸送材料にはNature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-プロモフェニル)アミンウムヘキサクロアンチモンネートのようなオキソナジカルを含有する化合物を添加したり、酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷の補償)を行うためにLi[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]のような塩を添加しても構わない。

[0077] (b) 無機正孔輸送材料  
無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることが望ましい。この目的のp型無機化合物半導体は、バンドギャップが2eV以上であることが好ましく、さらに2.5eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは元素の正孔を還元できる条件から、元素吸収電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する元素によつてp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5eV以上5.5eV以下であることが好ましく、さらに4.7~5.3eVであることが好ましい。好ましいp型無機化合物半導体は一面の銅を含む化合物半導体であり、一面の銅を含む化合物半導体の例としては、CuI, CuSCN, CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>Se, CuInS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>などが挙げられる。この中でもCuIおよびCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。このほかのp型無機化合物半導体として、GaP, NiO, CoO, FeO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を用いることができる。

[0078] (5) 電荷輸送層の形成  
電荷輸送層の形成方法に関しては2通りの方法が考えられる。1つは感光層の上に先に電荷輸送層を貼り付けておき、その間隙に液状の電荷輸送層を挟み込む方法である。もう1つは感光層上に直接、電荷輸送層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

[0079] 前者の場合、電荷輸送層の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセス、または常圧より低い圧力にして間隙の気泡を液相に溶解

34

する真空プロセスを利用できる。

[0080] 後者の場合、湿式の電荷輸送層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏れ防止措置を施すことになる。また、湿式の場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法があり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することでもできる。電解液のほか湿式有機正孔輸送材料やゲル電解質を付与する方法としては、前述の半導体微粒子層や色素の付与と同様の方法を利用できる。

[0081] 固体電解質や固体の正孔(ホール)輸送材料の場合には、真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷輸送層を形成し、その後対極を付与することもできる。有機正孔輸送材料は、真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができ。無機固体化合物の場合も、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解析出法、無電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

[0082] (E) 対極  
対極は、前記の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電材としては、金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等)、炭素、または導電性金属酸化物(インジウム-スズ複合酸化物、タングステン酸化物、等)が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウムを対極層として好ましく使用することができる。対極の好ましい支持基板の例は、ガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電層を塗布または蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、3nm~10μmが好ましい。対極層の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては50Ω/□以下であり、さらに好ましくは20Ω/□以下である。

[0083] 導電性支持体と対極のいずれか一方または両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が透光的に透明であればよい。発電効率の向上の観点からは、導電性支持体を透明にして、光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような対極としては、金属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

[0084] 対極は、電荷輸送層上に直接導電材を塗布、メッキまたは蒸着(PVD、CVD)すれば、導電性を有する基板の導電層側を貼り付けられ、また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質および設け方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体

(19)

35

の場合と同じである。

【0085】(F)その他の層

電極として作用する導電性支持体と対極の一方または両方の外側表面、導電層と基板の間または基板の中間に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けても良い。これ等の機能性層の形成には、その材質に応じて塗布法、蒸着法、貼り付け法等を用いることが出来る。

【0086】(G)光電変換素子の内部構造の具体例  
上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面型が光の入射が可能で構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。図2～図9に本発明に好ましく適用できる光電変換素子の内部構造を示す。

【0087】図2は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と、電荷輸送層30とを介在させたものである。図3は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30および対極導電層40をこの順で設け、さらに支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4は、支持基板50上に導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに透明導電層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを、金属リード11間を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10aおよび感光層20と電荷輸送層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造である。

【0088】図6は、透明基板50a上に透明導電層10a、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30および対極導電層40aを設け、この上に支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造である。図7は、支持基板50上に導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷輸送層30および透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。図9は、支持基板50上に導電層10aを設け、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに固体の電荷輸送層30を設け、この上に一部対極導電層40または金属リード11を有するものであり、対極側から光が入射する構造となっている。

【0089】(2)光電池

本発明の光電池は、上記光電変換素子に外部負荷で仕事をさせるようにしたものである。光電池のうち、電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなる場合を、特に

36

光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。光電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体および対極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のもので良い。本発明の光電変換素子を太陽電池に適用する場合、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。また、本発明の色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充満樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型モジュール構造等が知られており、本発明の色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所および環境により、適宜これらのモジュール構造を選択できる。具体的には、特願平11-8457号明細書に記載の構造や電線とすることが好ましい。

【0090】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1～3

(1)半導体分散液の調製

(1-1)二酸化チタン分散液(分散物A)

チタンテトライソプロポキシ14.2、1gと、トリエタノールアミン14.9、2gとを、ドライボックス中で窒素にて混合し、2時間静置した。混合液をドライボックスより取り出し、蒸留水を加えて全容100.0mlとなるように希釈し、母液とした。母液100.0mlと蒸留水に酢酸2.85mlを添加して100mlとしたものを混合した。密封容器にて100℃で24時間加熱し、白色のゲル状物とした後、温度を140℃に上昇させ、さらに72時間加熱した。窒素に冷却した後、上澄みを除去し、淡い赤褐色の沈殿物を得た。水を含んだ沈殿物の重量は3.3gであった。得られた沈殿物に、分子重量50万のポリエチレングリコール1.0gを加え、混濁液を33gであった。得られた沈殿物に、分子重量20万のポリエチレングリコール1.2%の二酸化チタン分散物を得、分散液Aとした。分散液Aに含まれる二酸化チタン粒子の平均粒径は約16nmであった。

(1-2)酸化亜鉛分散液

和光純薬工業(株)製の酸化亜鉛粉末16gに蒸留水80mlを加え、さらに分子重量2万のポリエチレングリコール2.0gを加え、混濁液を得、分散液Bとした。

【0091】(2)色素を吸着したTiO<sub>2</sub>電極の作製

37

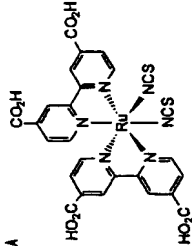
(2-1)電極A

フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした導電性ガラス(日本板硝子製;面積抵抗10Ω/□、25mm×100mm)の導電層側の一部(端から3mm)にイミドフィルムを貼ってマスキングし、導電性ガラスから端までの間隔が200μmになるように工夫したステンレス網を用いて上記の二酸化チタン分散液Aを塗布した。塗布後、粘着テープを剥離し、窒素中で30分間乾燥した。次に、このガラスを電気炉(ヤマト科学製マッフル炉F-P-32型)に入れ、空気中、450℃にて30分間焼成した。ガラスを取り出し、露点-40℃の乾燥した環境で電極表面が120℃になるまで冷却した後、色素Aの(脱水)アセトニトリル/エタノール/アセトニトリル溶液(1:1:2、色素濃度:3×10<sup>-4</sup>モル/リットル)に40℃で3時間浸漬し吸着させた。色素吸着済み電極を(脱水)アセトニトリルで洗浄、自然乾燥し、電極Aを得た。このようにして得られた感光層(色素が吸着した二酸化チタン層)の塗布量は約7.0g/m<sup>2</sup>であった。

色素A

【0092】

【化14】



色素A

【0093】(2-2)電極B

フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした導電性ガラス(日本板硝子製;面積抵抗10Ω/□、25mm×100mm)の導電層側の一部(端から3mm)をステンレス板でマスキングし、400℃に加熱したホットプレート上に置き、Ti(Oi-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 5.86gをアセチルアセトン4.1mlおよび脱水エタノール80mlに溶解したスプレー液を噴霧し、下塗り層を作製した。下塗り層の厚みは約50nmであった。窒素中で徐冷した後、ステンレスマスキングした部分と同じ部分にイミドフィルムを貼ってマスキングし、導電性ガラスから端までの間隔が200μmになるように工夫したステンレス網を用いて上記の二酸化チタン分散液Aを塗布した。塗布後、粘着テープを剥離し、窒素中で30分間乾燥した。次に、このガラスを電気炉(ヤマト科学製マッフル炉F-P-32型)に入れ、空気中450℃にて30分間焼成した。電極Aと同様にして色素を吸着し、電極Bを作製した。

【0094】(2-3)電極C

電極B作製のスプレー溶液を、Nb(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> 6.36gをアセチルアセトン4.1mlおよび脱水エタノール80mlに溶解したスプレー溶液に変更した以外、同様にして電

(20)

38

極Cを作製した。下塗り層の厚みは約50nmになるよう噴霧回数を調整した。

(2-4)電極D

二酸化チタン分散液Aの替わりに、酸化亜鉛分散液Bを用いた以外、電極Aと同様にして、電極Dを作製した。酸化亜鉛の塗布量は、約6.5g/m<sup>2</sup>であった。

(2-5)電極E

二酸化チタン分散液Aの替わりに、酸化亜鉛分散液Bを用いた以外、電極Bと同様にして、電極Eを作製した。酸化亜鉛の塗布量は、約6.5g/m<sup>2</sup>であった。

【0095】(3)電荷輸送層の形成

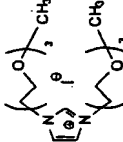
色素増感した電極A～Eを26mm×18mmの大きさに切断加工し、中心部14mm×14mmを異して下塗り層及び半導体層を除去した。これらの電極それぞれと、同サイズの白金蒸着ガラス(対極、白金層の厚厚=1μm、ガラス厚厚=1.1μm、電荷輸送層を注入する穴2個付)とを、図10の配置となるようにして、三井・デュポンポリケミカル(株)製のアイオノマー(ハイミラン1702)を延伸したフレーム型スペーサー(厚さ10μm)を挟んで、125±5℃にて30秒間加熱、圧着した。70℃に加熱した、浴槽電解液(化合物D-1:化合物D-2:沃素:トリフルオロ酢酸トリウム:トリフルオロ酢酸ナトリウム=3:5:15:1:1:1(質量比))と同様に70℃に加熱した上記素子の対極に設けた穴より注液した。注液後、70℃にて1時間保通し、常温減圧下16時間経時させた。

【0096】経時後、穴部分を前記スペーサーと同じ部材及びガラスを用い、熱着着により封止した。さらに、受光部であるTiO<sub>2</sub>透明電極層の面を残して全体をエポキシ樹脂接着剤でシールした。

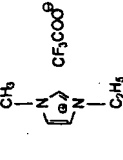
【0097】

【化15】

化合物D-1



化合物D-2



【0098】(4)光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ(ウシオ製)の光を分光フィルタ(Oriental社製AM1.5D)を通して、光電池の光電極を照射し、前述の光電池の導電性

(21)

39

ラスと対極層間に発生した電気を電流電圧測定装置（ケースレーSM2400型）にて測定した。開放電圧（Voc）を裏1に記載した。さらに、光電変換素子を透光した状態で同様にして測定した。逆電流が1mA/cm<sup>2</sup>流れる際の電圧（V01）を裏1に記載した。また、表1にあるかこ内の数字は、UPS測定から求めたイオン化ポテンシャル\*（表1）

比較例	色素層 半導体層	感光層 半導体層	下塗り層 半導体層	開放電圧 (Voc, mV)	逆電流電圧 (V01, mV)
比較例1	電極A 酸化チタン(4.5eV)	電極A 酸化チタン(4.5eV)	—	623	573
比較例2	電極B 酸化チタン(4.5eV)	電極B 酸化チタン(4.5eV)	酸化チタン(4.5eV)	628	578
実施例1	電極C 酸化チタン(4.5eV)	電極C 酸化チタン(4.5eV)	酸化チタン(4.2eV)	633	594
比較例3	電極D 酸化チタン(4.7eV)	電極D 酸化チタン(4.7eV)	—	498	575
実施例2	電極E 酸化チタン(4.7eV)	電極E 酸化チタン(4.5eV)	酸化チタン(4.5eV)	544	588

【0100】表1に示される結果から以下ことが明らかである。下塗り層を設けない比較例1の場合および酸化チタン半導体微粒子層の伝導帯下電位が4.5eV、下塗り層の酸化チタン半導体のそれと4.5eVと同じである比較例2の場合、開放電圧、逆電流電圧いずれも小さい。一方、酸化チタン半導体微粒子層の伝導帯下電位が4.5eV、下塗り層の酸化チタン半導体のそれが4.2eVである実施例1の場合、開放電圧（Voc）、逆電流が1mA/cm<sup>2</sup>流れる際の電圧（V01）ともに大きく逆電流が抑制されている。感光層の半導体が酸化亜鉛の場合も、実施例2は、比較例3に対し同様に有利である。

【0101】実施例3～4、比較例4～6  
各々実施例1～2、比較例1～3のガラス電極の替わりに、透明導電PETフィルム（東洋メタラジック（株）製、メタクリル系T-R60、60Ω□、約100μm厚み）を使用し、また対極としては同フィルムにPtを蒸着したものを用いて、これら実施例、比較例と同様の試験を行ったところ、同様の傾向が得られた。また、電極B、CおよびEは、電極AおよびDに比較し、完成素子を曲げたときの性能劣化が小さかった。

【0102】  
【発明の効果】本発明の光電変換素子は、光の照射とは関係ない逆電流が防止されており、光電変換効率が高い。また、フレキシブルな基板を用いた場合、変形に対する堅牢性を有する。フレキシブルな基板を用いた本発明の光電変換素子を適用した光電池は光電変換効率が高く、変形に対する堅牢性に優れるので、曲面形状部へ設置する太陽電池やペーパー状光電池などに好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】  
【図1】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す概略断面図である。  
【図2】本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す概略断面図である。

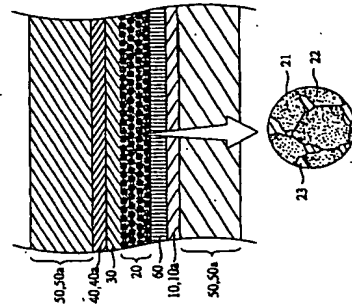
(22)

40

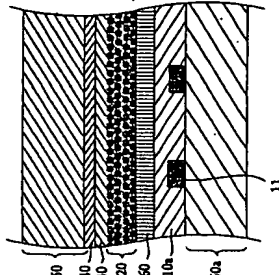
\*よび分光吸収から求めたバンドギャップより算出した。ただし、下塗り半導体層上の感光層半導体の値は、下塗り半導体が無い場合に求めたものと同じであるとしている。

【0099】  
【表1】

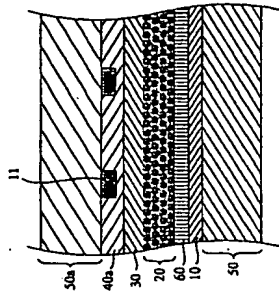
【図1】



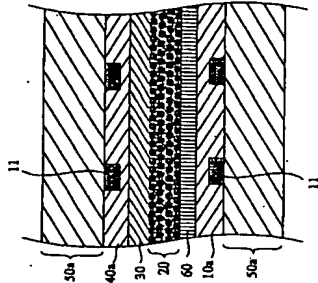
【図3】



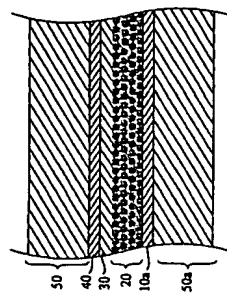
【図4】



【図5】

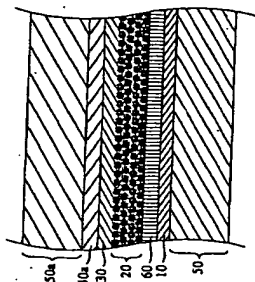


【図6】

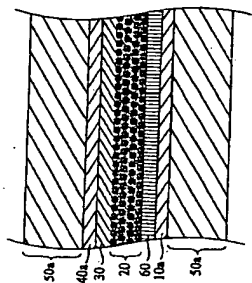


(23)

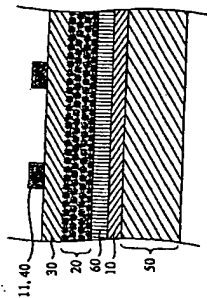
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【図 10】

